

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-081909

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

C01B 21/068

(21)Application number : 05-224345

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 09.09.1993

(72)Inventor : FUSHII YASUTO  
ISOZAKI HIROSHI

## (54) PRODUCTION OF SILICON NITRIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To remarkably improves pulverizability as compared with that of an ingot obtd. by the conventional direct nitriding method and produce high- grade silicon nitride powder at a low cost without requiring long-time or special crushing-pulverization or such purification treatment as that in wet pulverization.

CONSTITUTION: Starting material contg. silicon nitride powder having  $\geq 5\text{m}^2/\text{g}$  specific surface area by 30-100 pts.wt. per 100 pts.wt. metallic silicon powder and having  $\leq 1.0\text{g}/\text{m}^3$  bulk density is nitrided at  $\leq 4\%/ \text{hr}$  reaction rate while controlling the reaction rate in the range of 10-90% nitriding rate to  $\geq 0.5\%/ \text{hr}$  to produce the objective silicon nitride.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3348798

[Date of registration] 13.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-81909

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 B 21/068

識別記号

D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-224345

(22) 出願日 平成5年(1993)9月9日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 伏井 康人

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株  
式会社大牟田工場内

(72) 発明者 磯崎 啓

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株  
式会社大牟田工場内

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来の直接窒化法によって得られたインゴットに比べて粉砕性が著しく向上し、長時間ないしは特殊な解砕・粉砕や湿式粉砕におけるような精製処理を必要としないで、高品位の窒化ケイ素粉末を安価に製造すること。

【構成】 金属シリコン粉末100重量部に対し比表面積 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の窒化ケイ素粉末30~100重量部を含み、しかも嵩密度が $1.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である窒化原料を、反応速度 $4\%/hr$ 以下で窒化率10~90%における反応速度を $0.5\%/hr$ 以上に制御して窒化することを特徴とする窒化ケイ素の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属シリコン粉末 100 重量部に対し比表面積  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の窒化ケイ素粉末 30~100 重量部を含み、しかも嵩密度が  $1.0 \text{ g/cm}^3$  以下である窒化原料を、反応速度  $4\%/hr$  以下で窒化率 10~90% における反応速度を  $0.5\%/hr$  以上に制御して窒化することを特徴とする窒化ケイ素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高品位の窒化ケイ素粉末を安価に製造するための易粉碎性の窒化ケイ素の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、省エネルギー、高エネルギー効率の観点から、ターボロータ、バルブ、スワールチャンパーなど自動車のエンジン部品や各種産業用機械部品として窒化ケイ素焼結体が検討されているが、これらは過酷な条件での使用となるので窒化ケイ素粉末に求められる条件も以下のように厳しくなっている。

(1)  $\alpha$  相が主体であること。(2) サブミクロンの微粒子からなること。(3) 高純度であること。

(4) 安価であること。

【0003】 これらのうち、(1) については、最近の研究では、 $\beta$  相主体の窒化ケイ素粉末からも高強度・高靱性の焼結体が得られていることから、他の物性を損なわせることなく  $\alpha$  相又は  $\beta$  相を主体とする窒化ケイ素粉末をつくり分けることが望まれている。

【0004】 窒化ケイ素の製造方法としては、これまでに種々の方法が提案されており、それを大別すると以下の 4 法となる。

(a) 金属シリコンを窒素やアンモニア等の反応ガスを用いて窒化する直接窒化法。

(b) シリカを炭素等の還元剤と反応ガスを用いて窒化する還元窒化法。

(c) 四塩化ケイ素から生成するシリコンジイミドを熱分解するイミド熱分解法。

(d) レーザーやプラズマ等の加熱によってモノシランや四塩化ケイ素等のガスとアンモニア等のガスとを反応させる気相法。

【0005】 これらのうち、直接窒化法と還元窒化法はコスト的に有利であり、イミド熱分解法と気相法は粉体特性に優れているといわれてきた。すなわち、直接窒化法では、インゴットの粉碎によって窒化ケイ素粉末を得るため、上記条件のうち、(2) の達成が比較的困難であり、高純度品を得るには、精製工程を必要とするので収率があまりよくない。還元窒化法では、原料のシリカに含まれる内部酸素の完全除去が難しく、他の製造法に比べて焼結性の良くない粉体が生成し易くなる。イミド熱分解法や気相法では、通常、原料に高価な四塩化ケイ素やモノシランを使用するため、前二者に比べてコスト

2

的に不利である。更には、イミド熱分解法では、四塩化ケイ素に含まれる塩素が残留し易く、気相法では、工業的に使用できる程度に大型のレーザーやプラズマ装置を入手することが困難である。

【0006】 現在、工業化されている最も一般的な方法は直接窒化法である。直接窒化法においては、生成したインゴットを粉碎して窒化ケイ素粉末とするため、その粉体特性はインゴットの影響を強く受ける。インゴットとは、金属シリコン粉末から合成された窒化ケイ素粒子の集合体である。主原料の金属シリコン粉末は、取扱性向上のため成形体にするか又は粉末のまま反応炉内に充填されるが、金属シリコンの窒化反応は大きな発熱反応であるので生成した窒化ケイ素粒子は、比較的強固な集合体すなわちインゴットとなる。

【0007】 直接窒化法によって高比表面積の窒化ケイ素粉末を製造するには、インゴットを粉碎又は更に分級等を行う必要がある。湿式粉碎では、粉碎物の精製・濾過・乾燥・解砕等の後工程が必要となり、しかも窒化ケイ素のような硬い被粉碎物を長時間粉碎することになるので粉碎メディアの摩耗が激しくなりランニングコストの増加になると共に、混入したメディアや増加した表面酸素を取り除く精製工程が不可欠となる。ましてやこの精製工程は酸処理であるために高価である。これに対し、乾式粉碎ではこのような問題はないが、比表面積はあまり増加せず、メディアの摩耗粉の混入や表面酸素の大幅な増大等の問題がある。

【0008】 このような問題に対処するため、従来から窒化反応を制御し、高  $\alpha$  化率で高比表面積の窒化ケイ素粉末を製造する多くの提案があった。例えば、反応ガス分圧や反応温度の制御 (例えば、特開昭 48-102100 号公報、特開昭 49-94600 号公報、特開昭 52-117898 号公報等)、昇温速度の制御 (例えば、特公平 4-54607 号公報、特開昭 54-24300 号公報、特開昭 63-170203 号公報等)、窒化触媒の添加 (例えば、特開平 2-248309 号公報等)、窒化原料の気孔率の制御 (例えば、特開昭 58-88109 号公報) 等であるが、これらはいずれも製造工程を長くし、ランニングコストを押し上げ収率を低下させるので充分であるとはいえなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように、従来法では、上記 (1) ~ (4) の条件を十分に備え、しかも工業的に利用できる比較的安価な窒化ケイ素を製造することは困難であり、新しい技術の出現が待たれていた。本発明者らは、このような要望に応えるべく種々検討した結果、直接窒化法によって易粉碎性の窒化ケイ素の製造方法を完成させたものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、金属シリコン粉末 100 重量部に対し比表面積  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の窒化ケイ素粉末 30~100 重量部を含み、しかも

3

嵩密度が $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以下である窒化原料を、反応速度 $4\%/hr$ 以下で窒化率 $10\sim 90\%$ における反応速度を $0.5\%/hr$ 以上に制御して窒化することの特徴とする窒化ケイ素の製造方法である。

【0011】以下、さらに詳しく本発明について説明すると、本発明の最大の特徴は、これまで数多くの提案がなされてきた窒化反応の制御を、易粉碎性インゴットの製造という点から、窒化原料と窒化反応の条件を厳格に組み合わせし適正化したことである。

【0012】まず、窒化原料について説明すると、本発明で使用される窒化原料は、金属シリコン粉末 $100$ 重量部に対し骨材として比表面積 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の窒化ケイ素粉末を $30\sim 100$ 重量部を配合して得られた混合物を嵩密度 $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以下としたものである。

【0013】骨材として配合された窒化ケイ素粉末は、窒化後にそれをインゴットから分離することは困難であるので、そのまま製品として残存しても支障がないように、その比表面積は $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが必要であり、好ましくは $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。そして、この骨材の配合量は、後述する窒化反応の制御を都合よく行わせ、また生産効率を高めるために、金属シリコン粉末 $100$ 重量部に対し $30\sim 100$ 重量部好ましくは $40\sim 90$ 重量部であることが必要である。すなわち、 $30$ 重量部未満では、窒化反応の制御が困難であり、また $100$ 重量部をこえると窒化原料中の金属シリコンの割合が小さくなって生産効率が悪くなる。

【0014】金属シリコン粉末は、直接窒化法で用いられている通常のもが使用され、高純度の窒化ケイ素を製造する場合は、高純度品を使用する。金属シリコン粉末の粒度については、比表面積で $0.2\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 特に $0.5\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0015】金属シリコン粉末と骨材を混合するには、これらの原料の粉碎と混合を同時に行われる方式を採用しても構わない。この場合は、粉碎・混合時に不純物特にメディアの摩耗による不純物の混入と金属シリコンの酸化には充分な配慮が必要である。特に高純度品の場合には、窒化ケイ素製メディアを使用し、窒素、アルゴン等の非酸化性雰囲気下で粉碎・混合を行う。

【0016】本発明における窒化原料の嵩密度とは、窒化原料の見掛けの容積に対する重量の比であり、本発明では $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが必要である。嵩密度が $1.0 \text{ g/cm}^3$ をこえる窒化原料であつては窒化反応が不均一となる。不均一な窒化反応は、後述する窒化反応の制御が難しくなり、易粉碎性のインゴットを合成することが困難となる。易粉碎性のインゴットを合成するという点から、窒化原料の嵩密度は小さい方が好ましいが、その場合は、窒化原料の取扱いに支障を来し、窒化炉の操業効率も低下するので、嵩密度は $0.4\sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 特に $0.5\sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ であることが望ましい。

4

【0017】嵩密度 $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以下の窒化原料を得るには、粉末のまま窒化ケイ素製・炭化ケイ素製等の容器に充填する方法、粉末から成形体を成形しそれを発泡する方法、加熱により焼失する物質を該粉末成形体に加えて多孔体とする方法等を採用することができるが、平均の嵩密度を下げるために大きな空隙を導入すると嵩密度の高い部分が生じて反応制御がうまくできなくなり、インゴットの品質がばらついてしまうので、窒化原料の空隙径は最大でも $1 \text{ mm}$ 程度特に $100 \mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。

【0018】なお、上記多孔体を製造する際に用いられる加熱により焼失する物質としては、スチレン、アクリロニトリル、ポバール、ブチラール、塩化ビニル、ブタジエン等の有機物、塩化アンモニウムやフッ化アンモニウム等の窒化反応温度以下で昇華するような無機物をあげることができる。

【0019】本発明の他の特徴は窒化反応条件である。これは、上記した窒化原料との組み合わせによって初めて本発明の効果がもたらされるものである。すなわち、従来より、反応速度を規定して窒化反応を制御する技術はあるが（例えば、特開昭56-50170号公報）、実際の反応速度は、反応しているインゴット内あるいはインゴット間の反応速度のばらつきを無視した平均値として測定されるため、その効果は充分に現れず、易粉碎性のインゴットを得ることができないことが多かった。このような現象は、反応温度や昇温速度のみによって窒化反応を制御した技術においても同様であった。

【0020】本発明においては、窒化反応中のいかなる段階においてもその反応速度は $4\%/hr$ に制御される。ここで、反応速度とは、窒化原料中の金属シリコン分が窒化反応によって単位時間当たり消費される割合である。すなわち、例えば、 $1 \text{ kg}$ の金属シリコンを含む窒化原料を窒化する場合、反応速度が $1\%/hr$ ということは、1時間当たり $10 \text{ g}$ の金属シリコンが窒化することを意味する。このような反応速度は、従来の反応速度に比較して小さな値である。

【0021】その例を示すと、従来法では、その反応速度を言及した文献はあまり多くないが、昇温速度と反応時間から類推すると、反応温度を $1000^\circ\text{C}$ 以上とすれば、特公平4-63802号公報の実施例では $17\sim 40\%/hr$ 、特公平4-54607号公報の実施例では $20\sim 25\%/hr$ であり、更には特公平44-3210号公報では $12.5\sim 20\%/hr$ 、特開昭54-24300号公報では $6.7\%/hr$ となる。

【0022】反応速度が大きくなると、発生する反応熱も大きくなってインゴット内の反応がばらつき、それによって生成した窒化ケイ素の一次粒子の焼結が進むので、本発明においては、窒化反応中の反応速度は $4\%/hr$ 以下に制御されなければならないが、あまり反応速度が小さすぎると反応時間が長くなり、反応炉の効率が

悪くなる。そこで、本発明では、窒化率10~90%における反応速度は、0.5%/hr以上に制御される。反応の初期と終期においては、0.5%/hrよりも反応速度が小さくなることはある。

【0023】本発明において、反応速度の測定は、例えば単位時間に窒化で消費される反応ガス量、すなわち反応炉に供給されるガス量と系外に排出されるガス量との差を測定することによって行うことができる。この場合において、反応炉から系外に排出される反応ガスがないときは、一定時間内における炉内のガス組成の変化、炉圧の変化等を測定することによって行うことができる。反応速度は、厳密には、単位微小時間あたりの消費反応ガス量に基づいて決定されるべきであるが、その測定は技術的に困難であるので、本発明においては、測定可能範囲内における可及的単位短時間あたりの消費ガス量を測定して決定される。その可及的単位短時間としては、30分以下好ましくは10分以下特に5分以下である。

【0024】例えば、標準状態に換算して22.4リットルの消費ガスが5分間に測定された場合、その間に反応した金属シリコンは1.5モル(42g)であるから1時間あたりでは504gとなる。このときの窒化原料中の金属シリコン分の仕込量が20kgであれば、反応速度は2.5%/hrとなる。なお、本発明における窒化率は、反応速度の積分値であるので、消費反応ガス量の積算値すなわち消費金属シリコン分の積算量から算出することができる。

【0025】本発明における反応速度は、反応温度と雰囲気調整によって行うのが最も効果的である。以下にその例を示すと、本発明における窒化反応は、金属シリコンと反応ガスの窒素分が反応するものであるから、基本的には、窒化に必要な分だけの反応ガスを補給し、反応が進行する温度まで昇温すれば、所定の反応速度に制御することができる。反応速度が大きくなると供給する反応ガスよりも消費分が多くなると炉圧が減少するので、不活性ガスを加え炉圧を調整すれば、炉内の反応ガス分圧が減少して反応速度は小さくなる。逆に、反応速度が小さくなって供給分が消費分を上回ると炉圧が増加するので、炉外にガスを排出しながら反応ガスの供給を続けられ、炉内の反応ガス分圧が上昇し反応速度が大きくなる。そして、このような操作を昇温しながら行えば、反応速度の回復が速くなり制御が容易となる。

【0026】本発明によって製造された窒化ケイ素の粉碎は、湿式法、乾式法のいずれでも採用することができるが、乾式法が本発明に良く適合する。乾式法による場合は、粉碎助剤を使用することが好ましく、その例をあげれば、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、メチルエチルケトン、アセトニトリル等であり、その使用量は0.2~3重量%程度である。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例をあげて具体

的に示す。

実施例1~5 比較例1~5

市販の高純度金属シリコン粉末を窒化ケイ素製ボールを用いたボールミルにより平均径9.1 $\mu$ mに粉碎した。この金属シリコン粉末100重量部に対し、骨材として種々の比表面積を有する窒化ケイ素粉末を表1に示す割合で配合し、ボールミルで混合して窒化原料粉末とした。

【0028】この窒化原料粉末1kgを表1に示す嵩密度を持つように以下の方法で成形した。すなわち、実施例1では、窒化原料粉末の60重量%スラリー水溶液をスプレードライヤーで造粒し乾燥・脱脂後、粒径100 $\mu$ m以下のものを捕集し16 $\times$ 16cmの窒化ケイ素製容器に厚さ6cmに充填した。実施例2、3及び比較例1、2では、窒化原料粉末をそのまま16 $\times$ 16cmの窒化ケイ素製容器に入れた。この場合、厚さは5cmとなった。実施例4、5及び比較例3、4では、窒化原料粉末を16 $\times$ 16cmの木枠に入れ、厚さ4cmに手押し成形後窒化ケイ素製板の上に置いた。比較例5では、窒化原料粉末を16 $\times$ 16 $\times$ 2.5cmに金型プレスして窒化ケイ素製板の上に置いた。

【0029】上記で得られた窒化原料を反応炉に入れ、炉内を窒素ガスで置換した後、窒素ガス1リットル/min、水素ガス0.2リットル/minの割合で流しながら昇温を開始し、表1に示す反応速度を維持するように制御しながら最高温度1420℃まで昇温して窒化を終えた。窒化反応は、いずれの場合も温度1140℃付近から始まった。反応速度の制御は、以下の方法で反応速度を測定し、それを大きくしたい場合には20℃/hrの速度で昇温し、逆に小さくしたい場合には昇温を止め、しかも窒素ガスの代わりにアルゴンガスを1リットル/minの割合で流すことによって行った。

【0030】反応速度は、反応炉へのガス供給量と反応炉からの排出ガス量を積算ガス流量計で5分間毎に測定し、その差を消費反応ガス量とし、 $3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$ で反応が行われたものとして金属シリコンの消費量を算出し、それを仕込み窒化原料中の金属シリコン分に対する1時間当たりの割合として求めた。

【0031】窒化終了後、窒素ガスを流しながら室温まで放冷し、生成したインゴットを窒化ケイ素製乳鉢で粗・中砕して0.5mm篩を通し、それを用いてインゴットの比表面積を測定した。次いで、窒化ケイ素製ボール及び窒化ケイ素でライニングされた振動ミルを用い、窒素雰囲気下、粗・中砕されたインゴットを更に1時間粉碎して窒化ケイ素粉末を製造した。得られた窒化ケイ素粉末について、比表面積及び粉末100gを目開き25 $\mu$ mの篩で水篩した際の篩上残分の乾燥重量を測定することによって粗大粒子の残留分を測定した。

【0032】更に、上記で得られた窒化ケイ素粉末に5重量%の $Y_2O_3$ 粉末と3.5重量%の $Al_2O_3$ 粉末

を混合し有機バインダーを用いて混合粉末55重量%のスラリー水溶液を調整した。それをスプレードライヤーで造粒・乾燥後、金型プレス成形後更に3t/cm<sup>2</sup>のCIP成形を行い、10kgf/cm<sup>2</sup>の窒素加圧下で昇温し、温度1750℃×8時間の焼成を行った。得ら\*

\*れた焼結体の室温における4点曲げ強度をJIS R1601に準拠して測定した。それらの結果を表2に示す。

【0033】

【表1】

		窒化原料			反応速度		窒化時間 (hr)
		骨材比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	骨材配合量 (重量部)	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	最大 (%/hr)	最小 (%/hr)	
実施例	1	5.5	35	0.65	1.6	0.6	76
	2	13.5	70	0.78	2.8	1.0	51
	3	8.3	100	0.78	3.7	1.1	39
	4	9.4	90	0.98	2.5	0.7	63
	5	15.6	50	0.98	3.1	1.2	44
比較例	1	3.1	40	0.78	3.4	0.8	62
	2	6.9	20	0.78	2.6	0.9	49
	3	12.8	60	1.56	3.8	1.1	58
	4	10.2	80	0.98	7.9	0.6	97
	5	8.7	80	0.98	3.2	0.1	260

(注) 最小反応速度は窒化率10～90%における値である。

【0034】

【表2】

		インゴット 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	窒化ケイ素粉末		窒化ケイ素 焼結体強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )
			比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	25μm水篩 残分(重量%)	
実施例	1	6.2	9.7	<0.05	100
	2	9.8	13.9	<0.05	107
	3	11.2	15.3	<0.05	109
	4	6.1	10.2	<0.05	105
	5	6.9	10.0	<0.05	102
比較例	1	4.1	6.9	0.16	76
	2	3.2	6.1	3.95	65
	3	2.8	5.5	5.27	58
	4	3.3	6.0	1.60	71
	5	5.9	9.2	<0.05	99

【0035】表1、表2から、本発明の実施例1～5によれば、高比表面積のインゴットが得られるので、通常の乾式粉碎を行うことによって焼結原料粉末として十分な比表面積を持った窒化ケイ素粉末を製造することができた。しかも、窒化ケイ素粉末に残留する粗大粒子も殆ど認められず、焼結体強度も100kgf/mm<sup>2</sup>以上であった。これに対し、比表面積が小さい骨材を用いた

比較例1、骨材の添加量が適切でない比較例2、窒化原料の嵩密度が高い比較例3、反応制御が不十分で最大反応速度が大きい比較例4では、インゴットの比表面積が小さく粉碎性も悪いので、得られた窒化ケイ素粉末の比表面積も小さくなっており、粗大粒子の残留も認められた。更には、焼結体強度も小さく、ファインセラミックスの原料粉末としては低レベルなものであった。最小反

9

応速度が適切でない比較例5では、反応時間が長く、ガスの置換や炉冷却の時間も含めると1バッチの窒化に2週間もかかってしまい、生産性の悪いものであった。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、従来の直接窒化法によ

10

って得られたインゴットに比べて粉砕性が著しく向上し、長時間ないしは特殊な解砕・粉砕や湿式粉砕におけるような精製処理を必要としないで、高品位の窒化ケイ素粉末を安価に製造することができる。

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the silicon nitride characterized by controlling a reaction rate [ in / for the nitriding raw material whose bulk density is moreover three or less 1.0 g/cm / 10 - 90% of rates of nitriding ] 0.5% / more than hr, and nitriding it by 4% of reaction rates, and below hr including the nitriding cay prime powder 30 more than specific-surface-area of 5m<sup>2</sup>/g - the 100 weight sections to the metal silicon powder 100 weight section.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the silicon nitride of \*\*\*\*\* for manufacturing high-definition nitriding cay prime powder cheaply.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the silicon nitride sintered compact is examined from a viewpoint of energy saving and high energy effectiveness in recent years as the engine components and the various industrial machine parts of an automobile, such as a turbo rotor, a bulb, and a swirl chamber, since these serve as use by the severe condition, the conditions for which nitriding cay prime powder is asked are also severe as follows.

(1) alpha phase should be a subject. (2) Consist of a submicron particle. (3) It is a high grade. (4) Be cheap.

[0003] About (1), to build and divide the nitriding cay prime powder which makes alpha phase or a parent phase a subject, without hurting other physical properties from the sintered compact of high intensity and quantity toughness being obtained also from a parent phase subject's nitriding cay prime powder is desired by the latest research among these.

[0004] Various approaches are proposed as the manufacture approach of silicon nitride until now, and if it is divided roughly, it will become the following four law.

(a) Direct nitriding which nitrifies metal silicon using reactant gas, such as nitrogen and ammonia.

(b) Reduction nitriding which nitrifies a silica using a reducing agent and reactant gas, such as carbon.

(c) The imide thermal decomposition method which pyrolyzes the silicon diimide generated from tetrachlorosilane.

(d) The gaseous-phase method to which gas, such as a mono silane and tetrachlorosilane, and gas, such as ammonia, are made to react with heating of laser, the plasma, etc.

[0005] It has been said that direct nitriding and reduction nitriding are [ among these ] advantageous in cost, and the imide thermal decomposition method and the gaseous-phase method are excellent in a fine-particles property. That is, in order to obtain nitriding cay prime powder by grinding of an ingot, and achievement of (2) is comparatively difficult and to obtain a high grade article among the above-mentioned conditions in direct nitriding, since a purification process is needed, yield is not so good. In reduction nitriding, full removal of the internal oxygen contained in the silica of a raw material is difficult, and it becomes easy to generate the fine particles which a degree of sintering does not have compared with other manufacturing methods. In order to usually use expensive tetrachlorosilane and an expensive mono silane for a raw material by the imide thermal decomposition method or the gaseous-phase method, compared with front 2 persons, it is disadvantageous in cost. Furthermore, the chlorine contained in tetrachlorosilane tends to remain in an imide thermal decomposition method, and it is difficult for extent which can be industrially used by the gaseous-phase method for large-sized laser and plasma equipment to come to hand.

[0006] Current and the most general approach industrialized are direct nitriding. In direct nitriding, in

order to grind the generated ingot and to consider as nitriding cay prime powder, the fine-particles property is strongly influenced of an ingot. An ingot is the aggregate of the nitriding cay elementary particle compounded from metal silicon powder. Although the metal silicon powder of the main raw material is used as a Plastic solid for the reason on a handling disposition or it fills up in a fission reactor with powder, the nitriding cay elementary particle generated since the nitriding reaction of metal silicon was big exothermic reaction serves as, comparatively firm aggregate, i.e., ingot.

[0007] for manufacturing the nitriding cay prime powder of high specific surface area with direct nitriding -- an ingot -- grinding -- or it is necessary to perform a classification etc. further Since back processes, such as purification, filtration, desiccation, a crack, etc. of a grinding object, will be needed and long duration grinding of a hard ground object like silicon nitride will moreover be carried out in wet grinding, while wear of grinding media becomes intense and becomes the increment in a running cost, it becomes that the purification process which removes the mixed media and the surface oxygen which increased is indispensable. Furthermore, since this purification process is acid treatment, it is expensive. On the other hand, although there is such no problem at dry grinding, specific surface area seldom increases but has problems, such as mixing of the wear powder of media, and large increase of surface oxygen.

[0008] In order to cope with such a problem, the nitriding reaction was controlled from the former and there were many proposals which manufacture the nitriding cay prime powder of the high specific surface area in the rate of high pregelatinization. Although it is control (for example, JP,58-88109,A) of the porosity of control (for example, JP,48-102100,A, JP,49-94600,A, JP,52-117898,A, etc.) of for example, a reactant gas partial pressure or reaction temperature, control (for example, JP,4-54607,B, JP,54-24300,A, JP,63-170203,A, etc.) of a programming rate, addition (for example, JP,2-248309,A etc.) of a nitriding catalyst, and a nitriding raw material etc., Each of these lengthened the production process, and since a running cost is pushed up and yield was reduced, they was not able to say that it was enough.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, in the conventional method, it fully had the conditions of above-mentioned (1) - (4), and it is difficult to manufacture the comparatively cheap silicon nitride which can moreover be used industrially, and waited for the appearance of a new technique. this invention persons complete the manufacture approach of the silicon nitride of \*\*\*\*\* with direct nitriding, as a result of examining many things in order to meet such a request.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention contains the nitriding cay prime powder 30 more than specific-surface-area of 5m<sup>2</sup>/g - the 100 weight sections to the metal silicon powder 100 weight section, and, moreover, bulk density is 1.0 g/cm<sup>3</sup>. It is the manufacture approach of the silicon nitride characterized by controlling a reaction rate [ in / for the nitriding raw material which is the following / 10 - 90% of rates of nitriding ] 0.5% / more than hr, and nitriding it by 4% of reaction rates, and below hr.

[0011] Hereafter, when this invention is explained in more detail, the greatest description of this invention is having combined the conditions of a nitriding raw material and a nitriding reaction strictly, having carried out them, and having rationalized them from the point of manufacture of a \*\*\*\*\* ingot for control of the nitriding reaction at which much proposals' have so far been made.

[0012] First, when a nitriding raw material is explained, the nitriding raw material used by this invention is the mixture blended and obtained [ section / 30 - 100 weight ] as the aggregate to the metal silicon powder 100 weight section in the nitriding cay prime powder more than specific-surface-area of 5m<sup>2</sup>/g Bulk density 1.0 g/cm<sup>3</sup> It considers as the following.

[0013] Since the nitriding cay prime powder blended as the aggregate is difficult for separating it from an ingot after nitriding, even if it remains as a product as it is, the specific surface area needs to be more than 5m<sup>2</sup>/g, and is more than 6m<sup>2</sup>/g preferably so that it may be convenient. in order that [ and ] the loadings of this aggregate may make control of the nitriding reaction mentioned later perform with sufficient convenience and may raise productive efficiency -- the metal silicon powder 100 weight

section -- receiving -- the 30 - 100 weight section -- it is required to be 40 - 90 weight section preferably. That is, under in 30 weight sections, if control of a nitriding reaction is difficult and surpasses the 100 weight sections, the rate of the metal silicon in a nitriding raw material will become small, and productive efficiency will worsen.

[0014] When the usual thing used with direct nitriding is used and it manufactures the silicon nitride of a high grade, a high grade article is used for metal silicon powder. About the grain size of metal silicon powder, it is desirable that they are 0.2-5m<sup>2</sup>/g, especially 0.5-4m<sup>2</sup>/g in specific surface area.

[0015] In order to mix the aggregate with metal silicon powder, the method performed to coincidence in grinding and mixing of these raw materials may be adopted. In this case, sufficient consideration for mixing of the impurity according to wear of an impurity, especially media to the time of grinding and mixing and oxidation of metal silicon is required. Especially, in the case of a high grade article, the media made from silicon nitride are used, and grinding and mixing are carried out to it under non-oxidizing atmospheres, such as nitrogen and an argon.

[0016] The bulk density of the nitriding raw material in this invention is the ratio of weight to the volume of the appearance of a nitriding raw material, and is 1.0 g/cm<sup>3</sup> at this invention. It is required to be the following. Bulk density is 1.0 g/cm<sup>3</sup>. If it is the nitriding raw material which surpasses, a nitriding reaction serves as an ununiformity. It becomes difficult for control of the nitriding reaction which mentions an uneven nitriding reaction later to become difficult, and to compound the ingot of \*\*\*\*\*. although the smaller-one of the bulk density of a nitriding raw material is desirable, since trouble is caused to the handling of a nitriding raw material and the operation effectiveness of a nitrogenation oven also falls in that case from the point of compounding the ingot of \*\*\*\*\* -- bulk density -- 0.4 - 1.0 g/cm<sup>3</sup> especially -- 0.5 - 0.9 g/cm<sup>3</sup> it is -- things are desirable.

[0017] Bulk density 1.0 g/cm<sup>3</sup> Although the approach of filling up containers, such as a product made from - silicon carbide made from silicon nitride, with powder, the approach of fabricating a Plastic solid from powder and foaming to it, the approach of adding the matter burned down with heating to this powder-molding object, and using as a porous body, etc. are employable in order to obtain the following nitriding raw materials Since the high part of bulk density arises, reaction control becomes impossible well and the quality of an ingot varies if a big opening is introduced in order to lower average bulk density, as for especially the diameter of an opening of a nitriding raw material, it is desirable for 100 micrometers or less to cost about 1mm at the maximum.

[0018] In addition, as matter burned down with heating used in case the above-mentioned porous body is manufactured, an inorganic substance which is sublimated below with nitriding reaction temperature, such as the organic substance, such as styrene, acrylonitrile, poval, butyral, a vinyl chloride, and a butadiene, an ammonium chloride, and ammonium fluoride, can be raised.

[0019] Other descriptions of this invention are nitriding reaction conditions. The effectiveness of this invention will not be brought about without combination with the nitriding raw material which this described above. That is, although there was a technique which specifies a reaction rate and controls a nitriding reaction conventionally (for example, JP,56-50170,A), since an actual reaction rate was measured as the average which disregarded dispersion in the reaction rate between the ingots in the ingot which has reacted, the effectiveness did not fully show up and was not able to obtain the ingot of \*\*\*\*\* in many cases. Such a phenomenon was the same also in the technique which controlled the nitriding reaction only by reaction temperature or the programming rate.

[0020] In this invention, the reaction rate is controlled by 4%/hr in any phases under nitriding reaction. Here, a reaction rate is the rate that a part for the metal silicon in a nitriding raw material is consumed by per unit time amount by the nitriding reaction. That is, when, nitriding the nitriding raw material containing 1kg metal silicon for example, 1%/hr means that 10g [ per hour ] metal silicon nitrides in a reaction rate. Such a reaction rate is a small value as compared with the conventional reaction rate.

[0021] If the example is shown, there is seldom much reference which made reference in the reaction rate in the conventional method, but if it guesses from a programming rate and reaction time, in 1000 degrees C or more, then the example of JP,4-63802,B, it is 20 - 25%/hr in the example of 17 - 40% / hr, and JP,4-54607,B, and further, it will be set to 12.5 - 20% / hr in JP,44-3210,B, and reaction temperature

will be set to 6.7%/hr by JP,54-24300,A.

[0022] In this invention, if a reaction rate becomes large, since sintering of the primary particle of the silicon nitride to which the heat of reaction to generate also became large and the reaction in an ingot generated it by dispersion and it will progress, although the reaction rate under nitriding reaction must be controlled at below 4% / hr, if a reaction rate is too small not much, reaction time will become long and the effectiveness of a fission reactor will worsen. So, the reaction rate in 10 - 90% of rates of nitriding is controlled by this invention 0.5% / more than hr. In the early stages of a reaction, and a telophase, a reaction rate may become small rather than 0.5%/hr.

[0023] In this invention, measurement of a reaction rate can be performed by measuring a difference with the amount of reactant gas consumed by for example, unit time amount by nitriding, i.e., the capacity supplied to a fission reactor, and the capacity discharged out of a system. In this case, when there is no reactant gas discharged out of a system from a fission reactor, it can carry out by measuring change of the gas presentation in the furnace within fixed time amount, change of furnace pressure, etc. Although the reaction rate should be strictly determined based on the amount of consumption reactant gas per unit very small time amount, since the measurement is technically difficult, it sets to this invention, and the consumption capacity per as much as possible unit short time of measurable within the limits is measured, and it is determined. As the as much as possible unit short time, it is 5 or less minutes 10 or less minutes especially preferably 30 or less minutes.

[0024] For example, when it converts into reference condition and 22.4l. consumption gas is measured in 5 minutes, since the metal silicon which reacted between them is 1.5 mols (42g), it is set to 504g per hour. If the charge for metal silicon in the nitriding raw material at this time is 20kg, a reaction rate will serve as 2.5%/hr. In addition, since the rate of nitriding in this invention is the integral value of a reaction rate, it is computable from the addition value of addition of the amount of consumption reactant gas, i.e., the amount for consumption metal silicon.

[0025] As for the reaction rate in this invention, it is most effective that adjustment of reaction temperature and an ambient atmosphere performs. If the example is shown below, fundamentally, the nitriding reaction in this invention supplies the reactant gas of only a part required for nitriding, and since the nitrogen content of metal silicon and reactant gas reacts, if a temperature up is carried out to the temperature to which a reaction advances, it can control it to a predetermined reaction rate. Since furnace pressure will decrease if a consumed part increases more than the reactant gas which a reaction rate becomes large and is supplied, if inert gas is added and furnace pressure is adjusted, the reactant gas partial pressure in a furnace will decrease, and a reaction rate will become small. On the contrary, since furnace pressure will increase if a reaction rate becomes small and a supplied part exceeds a consumed part, if supply of reactant gas is continued discharging gas outside a furnace, the reactant gas partial pressure in a furnace will rise, and a reaction rate will become large. And if it carries out carrying out the temperature up of such actuation, recovery of a reaction rate will become quick and control will become easy.

[0026] Although grinding of the silicon nitride manufactured by this invention can adopt either a wet method or dry process, dry process suits in this invention well. When based on dry process, it is desirable to use a grinding aid, if the example is given, it will be triethylamine, n butylamine, a methylethyl stingy ton, an acetonitrile, etc., and the amount used will be about 0.2 - 3 % of the weight.

[0027]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is shown concretely.

Examples 1-5 The ball mill using the ball made from silicon nitride ground the high-purity-metal silicon powder of one to example of comparison 5 marketing in pitch diameter of 9.1 micrometers. It blended to this metal silicon powder 100 weight section at a rate which shows the nitriding cay prime powder which has various specific surface area as the aggregate in Table 1, it mixed with the ball mill, and considered as nitriding raw material powder.

[0028] It fabricated by the following approaches so that it might have the bulk density which shows 1kg of this nitriding raw material powder in Table 1. That is, the 60-% of the weight slurry water solution of

nitriding raw material powder was corned with the spray dryer, after desiccation / cleaning, uptake of the thing with a particle size of 100 micrometers or less was carried out, and the 16x16cm container made from silicon nitride was filled up with the example 1 at 6cm in thickness. In examples 2 and 3 and the examples 1 and 2 of a comparison, nitriding raw material powder was put into the 16x16cm container made from silicon nitride as it was. In this case, thickness was set to 5cm. In examples 4 and 5 and the examples 3 and 4 of a comparison, nitriding raw material powder was put into the 16x16cm wooden flask, and it placed on the silicon nitride plate manufacturing after hand-pushed shaping at 4cm in thickness. In the example 5 of a comparison, the die press of the nitriding raw material powder was carried out to 16x16x2.5cm, and it was placed on silicon nitride plate manufacturing.

[0029] After it paid the nitriding raw material obtained above to the fission reactor and nitrogen gas permuted the inside of a furnace, the temperature up was started with the sink at a rate of 1l. of nitrogen gas, min, and 0.2l. of hydrogen gas and min, controlling to maintain the reaction rate shown in Table 1, the temperature up was carried out to 1420 degrees C of maximum temperatures, and nitriding was completed. As for the nitriding reaction, in any case, it began from near the temperature of 1140 degrees C. the temperature up was performed for control of a reaction rate to measure a reaction rate by the following approaches, and to carry out the temperature up of it at the rate of 20 degrees C/hr to enlarge it, and make it small conversely when 1l. / min moreover came out of argon gas to a change of nitrogen gas comparatively, a stop and.

[0030] A reaction rate measures the gas supply volume to a fission reactor; and the amount of exhaust gases from a fission reactor for for [ every ] 5 minutes with an addition gas flowmeter, makes the difference the amount of consumption reactant gas, and is  $3\text{Si} + 2\text{-N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ . The consumption of metal silicon was computed as that to which the reaction was performed, and it was taught, and per [ to a part for the metal silicon in a nitriding raw material ] hour carried out comparatively, and it asked.

[0031] After nitriding termination, nitrogen gas was cooled radiationally to the room temperature with the sink, the generated ingot was carried out \*\* and secondary crushing with the mortar made from silicon nitride, and the specific surface area of an ingot was measured for the 0.5mm screen using through and it. Subsequently, using the vibration mill lined by the ball made from silicon nitride, and silicon nitride, under nitrogen-gas-atmosphere mind, \*\* and the ingot by which secondary crushing was carried out were ground for further 1 hour, and nitriding cay prime powder was manufactured. Residue of a big and rough particle was measured by measuring the dry weight of the plus sieve residue at the time of \*\*\*\*(ing) specific surface area and 100g of powder by the screen of 25 micrometers of openings about the obtained nitriding cay prime powder.

[0032] Furthermore, it is 5% of the weight of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the nitriding cay prime powder obtained above. Powder and 3.5% of the weight of aluminum 2O<sub>3</sub> Powder was mixed and the slurry water solution of 55 % of the weight of mixed powder was adjusted using the organic binder. It is it with a spray dryer After granulation / desiccation, and die-press shaping and also 3 t/cm<sup>2</sup> CIP shaping is performed and it is 10 kgf/cm<sup>2</sup>. The temperature up was carried out under nitrogen pressurization, and baking of temperature [ of 1750 degrees C ] x 8 hours was performed. It is JIS about the four-point flexural strength in the room temperature of the obtained sintered compact. It measured based on R1601. Those results are shown in Table 2.

[0033]

[Table 1]

		窒化原料			反応速度		窒化時間 (hr)
		骨材比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	骨材配合量 (重量部)	嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	最大 (%/hr)	最小 (%/hr)	
実施例	1	5.5	35	0.65	1.6	0.6	76
	2	13.5	70	0.78	2.8	1.0	51
	3	8.3	100	0.78	3.7	1.1	39
	4	9.4	90	0.98	2.5	0.7	63
	5	15.6	50	0.98	3.1	1.2	44
比較例	1	3.1	40	0.78	3.4	0.8	62
	2	6.9	20	0.78	2.6	0.9	49
	3	12.8	60	1.56	3.8	1.1	58
	4	10.2	80	0.98	7.9	0.6	97
	5	8.7	80	0.98	3.2	0.1	260

(注) 最小反応速度は窒化率10～90%における値である。

[0034]

[Table 2]

		インゴット 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	窒化ケイ素粉末		窒化ケイ素 焼結体強度 ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )
			比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	25 $\mu\text{m}$ 水篩 残分 (重量%)	
実施例	1	6.2	9.7	<0.05	100
	2	9.8	13.9	<0.05	107
	3	11.2	15.3	<0.05	109
	4	6.1	10.2	<0.05	105
	5	6.9	10.0	<0.05	102
比較例	1	4.1	6.9	0.16	76
	2	3.2	6.1	3.95	65
	3	2.8	5.5	5.27	58
	4	3.3	6.0	1.60	71
	5	5.9	9.2	<0.05	99

[0035] From Table 1 and Table 2, since the ingot of high specific surface area was obtained according to the examples 1-5 of this invention, nitriding cay prime powder with specific surface area sufficient as sintering raw material powder was able to be manufactured by performing the usual dry grinding. And most big and rough particles which remain to nitriding cay prime powder are not accepted, but sintered compact reinforcement is also 2100 kgf(s)/mm. It was above. On the other hand, the example 1 of a comparison using the aggregate with a small specific surface area, the example 2 of a comparison for

which the addition of the aggregate is not suitable, the example 3 of a comparison with the high bulk density of a nitriding raw material, and reaction control were inadequate, in the example 4 of a comparison with large maximum velocity, the specific surface area of an ingot is small, a grindability and the specific surface area of the nitriding cay prime powder obtained since it was bad are small, and the residual of a big and rough particle was also accepted. Furthermore, the low [ reinforcement / sintered compact reinforcement was also small and ] as raw material powder of fine ceramics. When reaction time was long and also included the permutation of gas, and the time amount of furnace cooling in the example 5 of a comparison for which the minimum reaction rate is not suitable, nitriding of one batch took no less than two weeks, and productivity was bad.

[0036]

[Effect of the Invention] High-definition nitriding cay prime powder can be cheaply manufactured without according to this invention a grindability's improving remarkably compared with the ingot obtained by the conventional direct nitriding and needing purification processing [ as / in a long time or a crack and special grinding, or special wet grinding ].

---

[Translation done.]